

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
7. September 2001 (07.09.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/64338 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **B01J 23/656**,
23/89, C07C 29/17, B01J 21/18

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/02337

(22) Internationales Anmeldedatum:
1. März 2001 (01.03.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 09 817.7 1. März 2000 (01.03.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **FISCHER, Rolf-Hart-
muth** [DE/DE]; Bergstr. 98, 69121 Heidelberg (DE).
PINKOS, Rolf [DE/DE]; Birkental 3a, 67089 Bad
Dürkheim (DE). **SCHUNK, Stephan, Andreas**
[DE/DE]; Kaiserstr. 59, 69115 Heidelberg (DE).
WULFF-DÖRING, Joachim [DE/DE]; Hanns-Fay-Str.

4, 67227 Frankenthal (DE). **STEIN, Frank** [DE/DE];
Eduard-Jost-Strasse 12, 67098 Bad Dürkheim (DE).
NÖBEL, Thomas [DE/DE]; Mainstrasse 8, 67117 Lim-
burgerhof (DE). **HUBER, Sylvia** [DE/DE]; Jungenheimer
Strasse 12g, 64673 Zwingenberg (DE).

(74) **Anwalt: ISENBRUCK, Günter**; Bardehle, Pagenberg,
Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, Theodor-Heuss-An-
lage 12, 68165 Mannheim (DE).

(81) **Bestimmungsstaaten (national):** JP, KR, US.

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE, TR).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) **Title:** METHOD FOR CATALYTIC HYDROGENATION ON RHENIUM-CONTAINING ACTIVE CARBON CARRIER
CATALYSTS

(54) **Bezeichnung:** VERFAHREN ZUR KATALYTISCHEN HYDRIERUNG AN RHENIUMHALTIGEN AKTIVKOHLE-TRÄ-
GERKATALYSATOREN

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for producing alcohols by catalytic hydrogenation of carbonyl compounds on a catalyst containing rhenium on active carbon. According to said method, rhenium is used as a catalyst (calculated as a metal) in a weight ratio to active carbon of 0.0001 -0.5, platinum (calculated as a metal) in a weight ratio to active carbon of 0.0001 0.5 and optionally at least one other metal selected from Zn, Cu, Ag, Au, Ni, Fe, Ru, Mn, Cr, Mo, W and V in a weight ratio to active carbon of 0 0.25. The active carbon is not non-oxidatively pre-treated. It is also possible to produce ethers and lactones if the water pressure does not exceed a maximum of 25 bars during treatment. The active carbon in the catalyst can also be non-oxidatively pre-treated

(57) **Zusammenfassung:** In einem Verfahren zur Herstellung von Alkoholen durch katalytische Hydrierung von Carbonylverbindungen an einem Katalysator, der Rhenium auf Aktivkohle enthält, setzt man als Katalysator Rhenium (als Metall gerechnet) in einem Gewichtsverhältnis zur Aktivkohle von 0,0001 bis 0,5 Platin (als Metall gerechnet) in einem Gewichtsverhältnis zur Aktivkohle von 0,0001 bis 0,5 und gegebenenfalls mindestens ein weiteres Metall, ausgewählt aus Zn, Cu, Ag, Au, Ni, Fe, Ru, Mn, Cr, Mo, W und V in einem Gewichtsverhältnis zur Aktivkohle von 0 bis 0,25 ein, wobei die Aktivkohle nichtoxidativ vorbehandelt ist. Auch die Herstellung von Ethern und Lactonen ist möglich, sofern bei einem Wasserstoffdruck von maximal 25 bar gearbeitet wird. Dabei kann die Aktivkohle im Katalysator auch nichtoxidativ vorbehandelt sein.

WO 01/64338 A1

5 **Verfahren zur katalytischen Hydrierung an rheniumhaltigen
Aktivkohle-Trägerkatalysatoren**

10 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Hydrierung von Carbonylgruppen
enthaltenden Verbindungen an Re-haltigen, teilweise nichtoxidativ vorbehan-
delten Aktivkohle-Trägerkatalysatoren, zur Herstellung von Alkoholen unter
Vermeidung der Bildung von Ethern, oder zur Herstellung von Ethern und
Lactonen, wobei die Herstellung des gewünschten Produktes selektiv gesteuert
15 werden kann.

Bei der industriellen Herstellung von Alkoholen geht man häufig von
Carbonylgruppen enthaltenden Edukten wie Aldehyden, Ketonen, Carbonsäuren,
Carbonsäureanhydriden und Estern aus, die mit Wasserstoff hydriert werden. Zur
20 Herstellung von Ethern und Lactonen geht man häufig von Carbonsäuren, Estern
oder Anhydriden davon, Lactonen oder deren Gemischen aus.

In der jüngeren Vergangenheit wurden dabei unter Verwendung von oxidativ
vorbehandelten Aktivkohleträgern besonders aktive Katalysatoren gefunden. In
25 EP-A-0 848 991 ist ein Palladium, Silber, Rhenium und Eisen enthaltender
Katalysator beschrieben, der z.B. Maleinsäure oder deren Ester zu Butandiol
hydrieren kann. Bei der Hydrierung von Maleinsäure bei 100 bis 162°C wird eine
Selektivität zu Butandiol von 89,5 % erreicht. Der Hydriererfolg wird dadurch
geschmälert, daß als Nebenprodukt der Ether Tetrahydrofuran (THF) mit 5,6%
30 entsteht. Daneben entsteht noch als weiteres Nebenprodukt n-Butanol mit 4 %.

In US 5,698,749 sind Katalysatoren beschrieben, die ein Element der Gruppe VIII und mindestens noch Rhenium, Wolfram oder Molybdän auf einem oxidativ vorbehandelten Kohleträger enthalten. Insbesondere werden Pd/Re/C- bzw. Pd/Re/Ag/C- Katalysatoren beschrieben. Mit diesen Katalysatoren entsteht bei der Hydrierung von wäßriger Maleinsäure wiederum neben Butandiol THF. Dabei wird Butandiol mit bis zu 92,8 % Selektivität erhalten. THF entsteht jedoch immer noch zu 1,6 %, das weitere Nebenprodukt n-Butanol zu 4,6 %.

Die Tendenz der Hydriermetalle Rhenium bzw. Platin, bei der Hydrierung von Maleinsäure-Derivaten THF und damit Ether zu bilden, ist bekannt (siehe z.B. A.F. Timofeev et al., Prikl. Khim. (Leningrad) 1981, 54 (2), 335-8, Chemical Abstracts 95: 80602 X. Der gleiche Effekt wird auch in GB-A-1 551 741 unter Verwendung von geträgerten Pd/Re-, Pt/Re- oder Pt/Pd/Re-Katalysatoren beschrieben.

H.S. Broadbent et al. beschrieben in J. Org. Chem. 24, 1847-1854 (1959) die Bernsteinsäurehydrierung an nicht geträgertem metallischem Re, bei der erhebliche Mengen an THF gebildet werden.

Die Vermeidung von Ethern als Nebenprodukt ist bei technischen Hydrierprozessen zur Herstellung von Alkoholen jedoch wünschenswert, da deren Bildung die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens vermindert. Ferner sind die Ether mitunter schwer vom gewünschten Produkt abzutrennen. Darüber hinaus verursachen die Ether erhebliche Entsorgungskosten. THF ist beispielsweise nur schwer biologisch abbaubar und darf daher bereits in kleinen Mengen nicht mehr in eine Kläranlage eingebracht werden.

US 5,478,952 betrifft die Hydrierung von Maleinsäure an einem Ru/Re-Aktivkohlekatalysator zur Bildung von THF und gamma-Butyrolacton als Hauptprodukten.

EP-A-0 276 012 betrifft die Hydrierung von Maleinsäure zu gamma-Butyrolacton und Butandiol an Pd/Re/TiO₂-Katalysatoren.

Aufgrund der hohen Korrosivität von Säurelösungen bei hohen Temperaturen und
5 Drücken ist es wünschenswert, die Hydrierung bei niedrigen Temperaturen durchzuführen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von Rhenium-Katalysatoren, mit denen man mit hoher Gesamtselektivität Carbonylver-
10 bindungen wahlweise zu Alkoholen hydrieren kann, ohne Ether zu bilden, oder selektiv zu Ethern und Lactonen hydrieren kann.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zur katalytischen Hydrierung von Carbonylverbindungen an einem Katalysator, der Rhenium auf
15 Aktivkohle enthält, wobei man als Katalysator Rhenium (als Metall gerechnet) in einem Gewichts-Verhältnis zur Aktivkohle von 0,0001 bis 0,5, Platin (als Metall gerechnet) in einem Gewichtsverhältnis zur Aktivkohle von 0,0001 bis 0,5 und gegebenenfalls mindestens ein weiteres Metall, ausgewählt aus Zn, Cu, Ag, Au, Ni, Fe, Ru, Mn, Cr, Mo, W und V in einem Gewichtsverhältnis zur Aktivkohle von 0
20 bis 0,25 einsetzt, zur Herstellung von Alkoholen, wobei die Aktivkohle nichtoxidativ vorbehandelt ist, oder zur Herstellung von Ethern und Lactonen, wobei von Carbonsäuren, Estern oder Anhydriden davon, Lactonen oder deren Gemischen ausgegangen wird und die Hydrierung bei einem Wasserstoffdruck von maximal 25 bar durchgeführt wird und die Aktivkohle nichtoxidativ
25 vorbehandelt sein kann.

Es wurde gefunden, daß man Carbonylverbindungen katalytisch zu den entsprechenden Alkoholen ohne Etherbildung bei niedrigen Temperaturen (bevorzugt unter 140°C) hydrieren kann, indem man mindestens Rhenium oder
30 Rhenium/Platin auf nichtoxidativ behandelten Kohlenstoff-Trägern wie Aktivkohlen zur Hydrierung einsetzt.

Dabei heißt ohne Etherbildung, daß die Etherbildung höchstens 0,5 % Anteil an den Hydrierprodukten haben soll. Bevorzugt liegt der Etheranteil unter 0,2 %, besonders bevorzugt unter 0,1 %.

- 5 Bei niedrigen Drücken ist die Herstellung von Ethern und Lactonen, in der Regel im Gemisch, möglich. Über den Wasserstoffdruck kann die Umsetzung in Richtung der gewünschten Produkte gesteuert werden, wobei bei höheren Drücken überwiegend Alkohole und bei niedrigen Drücken überwiegend Ether und Lactone gebildet werden. Dabei können Ether als Hauptprodukte entstehen.

10

- Eine nichtoxidative Behandlung des Kohlenstoffträgermaterials mit Mineralsäuren oder Basen ist einer oxidativen Behandlung mit HNO_3 oder Peroxiden gegenüber weiterhin als vorteilhaft zu bewerten, da eine oxidative Vorbehandlung von Aktivkohlen mit H_2O_2 oder Peroxiden einen teuren
- 15 Vorbehandlungsprozeß darstellt, der die Katalysatorfertigungskosten erheblich in die Höhe treibt. Bei der oxidativen Vorbehandlung mit HNO_3 entstehen nitrose Gase, die in aufwendigen Abgasreinigungsverfahren (DeNOX) entfernt werden müssen. Ein weiterer Nachteil der oxidativen Vorbehandlung liegt in dem Materialverlust an Trägermaterial durch die oxidative Vorbehandlung. Die
- 20 kohlenstoffhaltigen Trägermaterialien lösen sich zum Teil in den Oxidationsmitteln auf und Formkörper können bei entsprechender Temperatur sogar komplett zerfallen.

- Als Aktivkohlen kommen im allgemeinen die handelsüblichen Aktivkohlen in
- 25 Frage. Bevorzugt werden solche eingesetzt, die wenig Chlor und Schwefel enthalten und deren Mikroporenanteil im Verhältnis zum Meso- und Makroporenanteil möglichst gering ist. Die nichtoxidative Behandlung der Aktivkohlen kann im einfachsten Fall durch Behandlung mit Lösungsmitteln wie Wasser oder Alkoholen vorgenommen werden. Der Kohleträger kann auch durch
- 30 nichtoxidative Behandlung mit Mineralsäuren wie HCl , H_3PO_4 , H_2SO_4 , HBr oder HF konditioniert werden. Auch organische Säuren wie Ameisensäure oder Essigsäure können für die Vorbehandlung des Trägermaterials verwendet

werden. Einen ebenfalls positiven Effekt auf die katalytische Performance haben Kohleträger, die mit Lösungen von Basen wie NH_4OH , NaOH oder KOH vorbehandelt wurden.

- 5 Die Behandlung der Aktivkohle mit dem nichtoxidativ wirkenden Agens kann vor oder auch während der Aufbringung der Platin- und Rheniumkomponente bzw. weiterer Katalysatorkomponenten erfolgen.

- 10 In einer weiteren besonderen Ausführungsform werden solche Katalysatoren verwendet, bei denen der Aktivkohleträger zuerst nichtoxidativ und dann oxidativ vorbehandelt wird. In einer weiteren besonderen Ausführungsform werden solche Katalysatoren verwendet, bei denen der Aktivkohleträger zuerst oxidativ und dann nichtoxidativ vorbehandelt wird.

- 15 Bei einer bevorzugten nichtoxidativen Vorbehandlung wird der Aktivkohleträger bei erhöhter Temperatur (50 bis 90°C) im Vorbehandlungsmittel gerührt. Als Vorbehandlungsmittel können dabei sowohl konzentrierte, als auch verdünnte Vorbehandlungsmittel (Säuren, Laugen) verwendet werden. Bevorzugt werden konzentrierte Vorbehandlungsmittel verwendet (konz. HCl , konz. NaOH ,
20 halbkonz. H_3PO_4). Die Behandlungszeit liegt in der Regel zwischen einer und 48 Stunden, bevorzugt zwischen 5 und 30 h. Nach der Behandlung wird der Kohlenstoffträger zur Reinigung von störenden Ionen mit Wasser gewaschen. Es kann sich eine Nachbehandlung bei erhöhter Temperatur in Wasser (zwischen einer und 48 Stunden, bevorzugt zwischen 5 und 30 Stunden) anschließen.

- 25 Bei der Verwendung von sauren Vorbehandlungsmitteln wird beim pH-Test (5g Kohleträger in dest. H_2O 20 Minuten kochen, Lösung filtrieren, unter Stickstoff erkalten lassen, bei 20°C pH messen) eine saurere Oberfläche als beim Ausgangsmaterial festgestellt, die Verwendung von basischen Vorbehandlungs-
30 mitteln sorgt für eine basischere Oberfläche.

Als Rheniumkomponente wird üblicherweise $(\text{NH}_4)\text{ReO}_4$, Re_2O_7 , ReO_2 , ReCl_3 , ReCl_5 , $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$, $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$ oder $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ verwendet, ohne daß diese Aufzählung ausschließlich gemeint ist. Bevorzugt wird Re_2O_7 eingesetzt.

- 5 Es wird neben Rhenium noch Platin auf den Katalysator aufgebracht. Das Platin kann als z.B. Platinpulver, Oxid, Oxidhydrat, Nitrat, Platin(II)- oder -(IV)-chlorid, Platin(IV)-chlorwasserstoffsäure, Platin(II)- oder -(IV)-Bromid, Platin(II)-jodid, cis- bzw. trans-Platin(II)-diamin-chlorid, cis- bzw. trans-Platin(IV)-diamin-chlorid, Platin(II)diamin-nitrit, Platin(II)-ethylendiamin-chlorid, Platin(II)-tetraminchlorid bzw. -chlorid-Hydrat, Platin(II)-tetraminnitrat, Platin(II)-ethylendiamin-chlorid, Platin(0)-tetrakis-(triphenylphosphin), cis- bzw. trans-Platin(II)-bis-(triethylphosphin)-chlorid, cis- bzw. trans-Platin(II)-bis-(triethylphosphin)oxalat, cis-Platin(II)-bis-(triphenylphosphin)-chlorid, Platin(IV)-bis-(triphenylphosphin)-oxid, Platin(II)(-2,2'-6',2''-terpyridin)chlorid-Dihydrat, cis-Platin-bis-(acetonitril)-dichlorid, cis-Platin-bis-(benzonitril)-dichlorid, Platin(II)-acetylacetonat, Platin(II)-1c,5c-cyclooctadien-chlorid bzw. -bromid, Platinnitrosylnitrat, bevorzugt als Platinoxid oder -nitrat, besonders bevorzugt als Platinnitrat aufgebracht werden, ohne daß diese Aufzählung ausschließlich gemeint ist.

20

- Rhenium (als Metall gerechnet) kann in einem Gewichts-Verhältnis zur Aktivkohle von 0,0001 bis 0,5 bevorzugt 0,001 bis 0,2, besonders bevorzugt von 0,01 bis 0,15 aufgebracht sein. Für Platin gelten die gleichen Verhältnisse. Das Gewichtsverhältnis von Rhenium zu Platin (als Metalle gerechnet) liegt in einem Bereich von 0,01 – 100. Bevorzugt 0,05 bis 50, besonders bevorzugt 0,1 bis 10.

25

- Es können auf dem Katalysator noch weitere Elemente vorhanden sein. Beispielhaft seien Zn, Cu, Ag, Au, Ni, Fe, Ru, Mn, Cr, Mo W und V genannt. Diese Elemente modifizieren den Katalysator im wesentlichen bzgl. Aktivität und Selektivität (Hydrogenolyseprodukte) sind aber nicht essentiell. Ihr Gewichtsverhältnis zu Re kann 0 bis 100, bevorzugt 0,5 bis 30, besonders bevorzugt 0,1 bis 5 betragen.

30

Die Aufbringung der Aktivkomponenten Re und Pt kann durch Imprägnierung in einem oder mehreren Schritten mit einer wäßrigen, alkoholischen oder mit anderen organischen Lösungsmitteln hergestellten Lösung der jeweiligen gelösten Salze, Imprägnierung mit einer Lösung von gelöstem oxidischen oder metallischen Kolloid der Aktivkomponenten, Gleichgewichtsadsorption in einem oder mehreren Schritten der in wäßriger oder alkoholischer Lösung gelösten Salze oder Gleichgewichtsadsorption von gelöstem metallischem oder oxidischem Kolloid an der vorbehandelten Aktivkohle vorgenommen werden. Bei diesen Verfahren können die Aktivkomponenten entweder gleichzeitig oder nacheinander auf die Aktivkohle aufgebracht werden. Zwischen den einzelnen Imprägnierungs- und Gleichgewichtsadsorptionsschritten liegt jeweils ein Trocknungsschritt zur Entfernung des Lösungsmittels. Bevorzugt geschieht die Aufbringung der Aktivkomponenten durch Imprägnierung mit einer wäßrigen Salzlösung oder einem wäßrigen oxidischen Kolloid in einem Schritt.

Zur Entfernung des Lösungsmittels nach dem Imprägnierungs- oder Gleichgewichtsadsorptionsschritt erfolgt eine Trocknung des imprägnierten Katalysators. Die Trocknungstemperatur liegt dabei bei 30 – 350 °C, bevorzugt 40 – 280°C, besonders bevorzugt 50 – 150°C.

Die Katalysatoren werden üblicherweise vor ihrem Einsatz aktiviert. Diese Aktivierung kann durch Anwendung einer reduzierend wirkenden Gasatmosphäre auf den Katalysator geschehen. Bevorzugt wird eine Aktivierung mit Hilfe von Wasserstoff angewendet. Die Aktivierungstemperatur liegt dabei üblicherweise bei 100 – 500°C, bevorzugt 130 – 400°C, besonders bevorzugt 150 – 350°C. Alternative Reduktionsmethoden sind die Reduktion der metallischen Komponenten durch in Kontaktbringen mit einem flüssigen Reduktionsmittel wie Hydrazin, Formaldehyd oder Natriumformiat. Dabei werden die flüssigen Reduktionsmittel üblicherweise bei Temperaturen zwischen 10 und 100°C in Kontakt gebracht. Besonders bevorzugt ist das Inkontaktbringen bei Temperaturen zwischen 20 bis 80°C.

Die Hydrierung zur Herstellung von Alkoholen wird üblicherweise bei 50 – 250°C, bevorzugt bei 60 – 220°C, besonders bevorzugt bei 70 – 190°C, ganz besonders bevorzugt bei 80 – 140°C durchgeführt. Dabei wird üblicherweise bei
5 einem Reaktionsdruck zwischen 3 und 330 bar, bevorzugt 20 und 300 bar hydriert. Dabei wird der Druckbereich der Hydrierung in der Flüssigphase im Festbett bei über 150 bar, vorzugsweise 150 – 300 bar, im Festbett in der Gasphase 3 bis 100 bar und in Suspension 10 – 90 bar bevorzugt.

10 Als Ausgangsstoffe für die Hydrierung zur Herstellung von Alkoholen sind im allgemeinen Carbonylverbindungen geeignet, die zusätzlich C-C-Doppel- oder Dreifachbindungen enthalten können. Beispiel für Aldehyde sind Propionaldehyd, Butyraldehyd, Crotonaldehyd, Ethylhexanal, Nonanal und Glucose. Beispiele für Carbonsäuren sind Bernsteinsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Glutarsäure,
15 Adipinsäure, Hydroxycapronsäure, Octandisäure, Dodecandisäure, 2-Cyclododecylpropionsäure und gesättigte oder ungesättigte Fettsäuren. Als Ester sind Ester der vorgenannten Säuren, z.B. als Methyl-, Ethyl-, Propyl- oder Butylester zu nennen, ferner sind Lactone, z.B. gamma-Butyrolacton, delta-Valerolacton oder Caprolacton einsetzbar. Außerdem können Anhydride wie
20 Bernsteinsäureanhydrid oder Maleinsäureanhydrid verwendet werden. Bevorzugte Ausgangsstoffe sind Bernsteinsäure, Maleinsäure, Adipinsäure, 2-Cyclododecylpropionsäure, Bernsteinsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid sowie die Ester dieser Säuren und gamma-Butyrolacton.

25 Es wurde nun Herstellung von Ethern und Lactonen gefunden, daß man insbesondere C₄-C₅-Dicarbonsäuren, -dicarbonsäureester und -anhydride katalytisch vornehmlich zu den entsprechenden cyclischen Ethern und Lactonen als weitere Wertkomponenten bei niedrigen Wasserstoffdrücken (≤ 25 bar, vorzugsweise ≤ 20 bar) hydrieren kann, indem man mindestens Rhenium und
30 Platin auf Kohlenstoff-Trägern wie Aktivkohlen zur Hydrierung einsetzt.

Bislang wurde bei ähnlich niedrigen Drücken ausschließlich gamma-Butyrolacton (GBL) erhalten. Ein weiterer erheblicher Nachteil bestand bislang in einem unvollständigen Säureumsatz bei derart niedrigen Drücken. Diese Nachteile sind nunmehr behoben.

5

Die Hydrierung wird vorzugsweise bei 50 bis 250°C, bevorzugt bei 60 bis 240°C, besonders bevorzugt bei 70 bis 235°C durchgeführt.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen cyclischen Ether und Lactone werden zum Beispiel als Lösungsmittel und Zwischenprodukte eingesetzt. Eine Behandlung des Kohlenstoffträgermaterials kann auch zur Herstellung von Ethern und Lactonen durchgeführt werden, ist aber nicht zwingend erforderlich.

Als Edukte für die Hydrierung zur Herstellung von Ethern und Lactonen sind im allgemeinen Carbonylverbindungen geeignet, die zusätzlich C-C-Doppel- oder Dreifachbindungen enthalten können. Beispiele für Carbonsäuren sind Bersteinsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Hydroxycapronsäure. Als Ester sind Ester der vorgenannten Säuren, zum Beispiel als Methyl-, Ethyl-, Propyl- oder Butylester zu nennen, ferner sind Lactone, zum Beispiel γ -Butyrolacton, δ -Valerolacton oder Caprolacton einsetzbar. Außerdem können Anhydride wie Bernsteinsäureanhydrid oder Maleinsäureanhydrid verwendet werden. Bevorzugte Edukte sind Bernsteinsäure, Maleinsäure, Adipinsäure, Bernsteinsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid sowie die Ester dieser Säuren und γ -Butyrolacton. Insbesondere werden Maleinsäure, Fumarsäure, Bernsteinsäure oder Ester oder Anhydride davon, oder gamma-Butyrolacton zu THF und gamma-Butyrolacton hydriert.

Die zu hydrierenden Verbindungen können in Substanz oder in Lösung hydriert werden. Als Lösungsmittel bietet sich z.B. das Hydrierprodukt selbst an, oder es werden unter den Reaktionsbedingungen inerte Stoffe eingesetzt wie Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol oder Butanol, ferner sind Ether wie THF oder

Ethylenglycolether geeignet. Ein bevorzugtes Lösungsmittel ist Wasser, insbesondere bei der Hydrierung von Carbonsäuren.

Die Hydrierung kann in der Gas- oder Flüssigphase, ein- oder mehrstufig
5 ausgeübt werden. In der Flüssigphase ist sowohl die Suspensions- als auch die Festbettfahrweise möglich. Bei exothermen Reaktionen kann die Wärme durch außenliegende Kühlmittel abgeführt werden (z.B. Röhrenreaktor). Ferner ist Siedekühlung im Reaktor möglich, vor allem wenn ohne Produktrückführung hydriert werden. Bei Produktrückführung bietet sich ein Kühler im Rückführstrom
10 an.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Alkohole werden z.B. als Lösemittel und Zwischenprodukte eingesetzt. Diole wie Butandiol finden als Diolkomponente in Polyestern Verwendung. 2-Cyclododecylpropan-1-ol ist ein
15 gesuchter Moschus-Riechstoff.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird anhand der nachstehenden Beispiele näher erläutert. Die angegebenen Gehalte der einzelnen Komponenten in den Hydrierausträgen sind gaschromatographisch ermittelt worden. Sie sind, wenn
20 nicht anderes angegeben, lösungsmittelfrei gerechnet.

Beispiele

Herstellung von Alkoholen

25

Beispiel 1 (Vergleich):

Es wurden 20 g Aktivkohle (Epibon Spezial®, von Lurgi) oxidativ mit 95 % H_2SO_4 vorbehandelt und mit 5 g Re_2O_7 sowie 15 g Platinnitratlösung (= 2,5 g
30 PtO_2) getränkt und getrocknet. Danach wurde wie folgt weiter vorgegangen: Bei 30 %-iger Maleinsäurelösung wurde nach insgesamt 78 h Versuchszeit bei ca.

155°C Reaktionstemperatur im Austrag ca. 94 % Butandiol und 5,26 % n-Butanol, 0,31 % Propanol, 0,3 % Methanol und 0,3 % THF gefunden.

Beispiel 2 (Vergleich):

5

Analog Beispiel 1 wurden 20 g Aktivkohle (BG 09®, von Jacobi) oxidativ mit 44 % H₂SO₄ vorbehandelt und mit 5 g Re₂O₇ sowie 15 g Platinnitratlösung (= 2,5 g PtO₂) getränkt und getrocknet. Danach wurde wie in Beispiel 1 weiter vorgegangen. Bei 30 %-iger Maleinsäurelösung wurde nach insgesamt 78 h
10 Versuchszeit bei ca. 141°C Reaktionstemperatur im Austrag ca. 76,63 % Butandiol und 20,53 % n-Butanol, 1,84 % Propanol, 0,52 % Methanol und 0,49 % THF gefunden.

Beispiel 3:

15

Analog Beispiel 1 wurden 20 g Aktivkohle (BG 09®, von Jacobi) nichtoxidativ mit 1M NaOH nichtoxidativ vorbehandelt und mit 5 g Re₂O₇ sowie 15 g Platinnitratlösung (= 2,5 g PtO₂) getränkt und getrocknet. Danach wurde wie in Beispiel 1 weiter vorgegangen. Bei 30 %-iger Maleinsäurelösung wurde nach
20 insgesamt 78 h Versuchszeit bei ca. 122°C Reaktionstemperatur im Austrag ca. 88,92 % Butandiol und 10,77 % n-Butanol, 0,3 % Propanol und kein THF gefunden.

Beispiel 4:

25

Analog Beispiel 1 wurden 20 g Aktivkohle (BG 09® von Jacobi) nichtoxidativ mit konzentrierter HCl nichtoxidativ vorbehandelt und mit 5 g Re₂O₇ sowie 15 g Platinnitratlösung (= 2,5 g PtO₂) getränkt und getrocknet. Danach wurde wie in Beispiel 1 weiter vorgegangen. Bei 30 %-iger Maleinsäurelösung wurde nach
30 insgesamt 78 h Versuchszeit bei ca. 114°C Reaktionstemperatur im Austrag ca. 92,13 % Butandiol und 7,87 % n-Butanol und kein THF gefunden.

Beispiel 5:

Analog Beispiel 1 wurden 20 g Aktivkohle (BG 09® von Jacobi) nichtoxidativ mit Wasserdampf und anschließend 5 %-iger HCl nichtoxidativ vorbehandelt und
5 mit 5 g Re_2O_7 sowie 15 g Platinnitratlösung (= 2,5 g PtO_2) getränkt und getrocknet. Danach wurde wie in Beispiel 1 weiter vorgegangen. Bei 30 %-iger Maleinsäurelösung wurde nach insgesamt 78 h Versuchszeit bei ca. 131°C Reaktionstemperatur im Austrag ca. 91,4 % Butandiol und 8,26 % n-Butanol, 0,32 % Propanol und kein THF gefunden.

10

Beispiel 6:

Analog Beispiel 1 wurden 20 g Aktivkohle (BG 09® von Jacobi) nichtoxidativ mit 44 % H_3PO_4 nichtoxidativ vorbehandelt und mit 5 g Re_2O_7 sowie 15 g
15 Platinnitratlösung (= 2,5 g PtO_2) getränkt und getrocknet. Danach wurde wie in Beispiel 1 weiter vorgegangen. Bei 30 %-iger Maleinsäurelösung wurde nach insgesamt 78 h Versuchszeit bei ca. 107°C Reaktionstemperatur im Austrag ca. 93,36 % Butandiol und 5,86 % n-Butanol, 0,21 % Methanol und kein THF gefunden.

20

Durch nichtoxidative Vorbehandlung der Aktivkohle hergestellte Katalysatoren waren in der Lage, bei niedrigerer Temperatur Maleinsäure zum Zielprodukt 1,4-Butandiol zu hydrieren, als die bekannten Katalysatoren. Zudem konnte der Anteil an Ether-Nebenprodukt stark vermindert werden.

25

Herstellung von Ethern und Lactonen

Beispiel 1:

30 60 g Aktivkohle (Epibon von Lurgi) wurden mit Phosphorsäure vorbehandelt und bei 120°C getrocknet. Auf 50 g der so vorbehandelten Kohle wurden 9,81 g $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$ als wässrige Lösung aufgetränkt. Die getränkte Aktivkohle wurde 18 h

- bei 110°C getrocknet, im Anschluß im Stickstoff-/Wasserstoffstrom 4 h bei 300°C und Umgebungsdruck reduziert und bei Raumtemperatur im Stickstoff-/Luftstrom passiviert. Anschließend wurden 5 g Re_2O_7 auf den passivierten Katalysator aufgetränkt und bei 110°C 18 h getrocknet. Der so gewonnene Katalysator wurde
- 5 im Stickstoff-/Wasserstoffstrom 4 h bei 300°C und Umgebungsdruck aktiviert und bei Raumtemperatur im Stickstoff-/Luftstrom passiviert. Der reduzierte Katalysator enthält 3 % Pt und 3 % Re. Vom aktivierten/passivierten Katalysator wurden anschließend 25 ml in einen 25 ml fassenden Reaktor eingefüllt.
- 10 Die Hydrierung erfolgte in Rieselfahrweise, ohne Produktrückführung. Der Reaktionsdruck lag bei 20 bar, es wurden ca. 180 NL Wasserstoff/h eingeleitet. Bei einer Maleinsäurekonzentration von 30 % (Wasser), eine LHSV von $0,1 \text{ h}^{-1}$ und bei 235°C Reaktortemperatur fanden sich im Hydrieraustrag nach insgesamt 3 Versuchsstunden ca. 73,5 % THF, 1,3 % GBL, 0 % BDO, 25,0 % Alkohole (n-
- 15 Butanol + n-Propanol). Der Säureumsatz betrug 95,3 %. Bei einer LHSV von $0,2 \text{ h}^{-1}$ wurde unter sonst identischen Reaktionsbedingungen nach 17,5 h Versuchsdauer ein Hydrieraustrag mit ca. 36,5 % THF, 42,7 % GBL, 0,90 % BDO und 19,8 % Alkohole (n-Butanol + n-Propanol) erhalten. Der Säureumsatz betrug 95,1 %.
- 20
- Beispiel 2 (Referenz):
- 60 g Aktivkohle (Epibon von Lurgi) wurden mit Phosphorsäure vorbehandelt und bei 120°C getrocknet. Auf 50 g der so vorbehandelten Kohle wurden 2,5 g PdCl_2
- 25 als wässrige Lösung aufgetränkt. Die getränkte Aktivkohle wurde 18 h bei 110°C getrocknet, im Anschluß im Stickstoff-/Wasserstoffstrom 4 h bei 300°C und Umgebungsdruck reduziert und bei Raumtemperatur im Stickstoff-/Luftstrom passiviert. Anschließend wurden 5 g Re_2O_7 auf den passivierten Katalysator aufgetränkt und bei 100°C 18 h getrocknet. Der so gewonnene Katalysator wurde
- 30 im Stickstoff-/Wasserstoffstrom 4 h bei 300°C und Umgebungsdruck aktiviert und bei Raumtemperatur im Stickstoff-/Luftstrom passiviert. Der reduzierte

Katalysator enthält 3 % Pd und 3 % Re. Vom aktivierten/passivierten Katalysator wurden anschließend 25 ml in einen 25 ml fassenden Reaktor eingefüllt.

Die Hydrierung erfolgte in Rieselfahrweise, ohne Produktrückführung. Der
5 Reaktionsdruck lag bei 20 bar, es wurden ca. 100 NL Wasserstoff/h eingeleitet. Bei einer Maleinsäurekonzentration von 30 % (Wasser), einer LHSV von $0,1 \text{ h}^{-1}$ und bei 235°C Reaktortemperatur fanden sich im Hydrier austrag nach insgesamt 3 Versuchsstunden ca. 65,2 % THF, 11,9 % GBL, 0 % BDO und 22,9 % Alkohole (n-Butanol + n-Propanol). Der Säureumsatz betrug 98,5 %.

10

Bei Verwendung von Pt/Re-Katalysatoren auf Aktivkohleträgermaterialien ist es möglich, bei niedrigen Wasserstoffdrücken Maleinsäure mit höheren Selektivitäten überwiegend zum Zielprodukt Tetrahydrofuran und zu geringen Anteilen gamma-Butyrolacton als weiteres Wertprodukt bei gleichzeitig hohen
15 Säureumsätzen zu hydrieren als vergleichbare Pd/Re-Aktivkohlekatalysatoren.

Patentansprüche

1. Verfahren zur katalytischen Hydrierung von Carbonylverbindungen an einem
5 Katalysator, der Rhenium auf Aktivkohle enthält, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysator Rhenium (als Metall gerechnet) in einem Gewichts-Verhältnis zur Aktivkohle von 0,0001 bis 0,5, Platin (als Metall gerechnet) in einem Gewichtsverhältnis zur Aktivkohle von 0,0001 bis 0,5 und gegebenenfalls
10 mindestens ein weiteres Metall, ausgewählt aus Zn, Cu, Ag, Au, Ni, Fe, Ru, Mn, Cr, Mo, W und V in einem Gewichtsverhältnis zur Aktivkohle von 0 bis 0,25 einsetzt, zur Herstellung von Alkoholen, wobei die Aktivkohle nichtoxidativ vorbehandelt ist, oder zur Herstellung von Ethern und Lactonen, wobei von Carbonsäuren, Estern oder Anhydriden davon, Lactonen oder deren Gemischen ausgegangen wird und die Hydrierung bei einem Wasserstoffdruck
15 von maximal 25 bar durchgeführt wird, und die Aktivkohle nichtoxidativ vorbehandelt sein kann.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Aktivkohle mit
20 Wasser, Alkoholen, nicht oxidierenden Mineralsäuren oder nicht oxidierenden organischen Säuren oder Basen vorbehandelt ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die
25 Vorbehandlung der Aktivkohle mit HCl, H₃PO₄, Ameisensäure, Essigsäure, NH₄OH, NaOH oder KOH durchgeführt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die
Aktivkohle vor oder nach der nichtoxidativen Vorbehandlung zusätzlich
oxidativ vorbehandelt wurde.
- 30 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Carbonylverbindung zur Herstellung von Alkoholen ausgewählt ist aus Aldehyden, Carbonsäuren oder Estern oder Anhydriden davon, oder Lactonen.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Carbonylverbindung ausgewählt ist aus Maleinsäure, Fumarsäure, Bernsteinsäure oder Estern oder Anhydriden davon, oder gamma-Butyrolacton, und zu 1,4-Butandiol hydriert wird.
7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Carbonylverbindung ausgewählt ist aus Adipinsäure, 6-Hydroxycapronsäure oder Estern davon, oder Caprolacton, und zu 1,6-Hexandiol hydriert wird.
8. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Carbonylverbindung 2-Cyclododecylpropionsäure oder ein Ester davon ist, und zu 2-Cyclododecylpropan-1-ol hydriert wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydrierung in der Flüssigphase an fest angeordneten Katalysatoren zur Herstellung von Alkoholen bei einem Druck im Bereich von 150 bis 300 bar und einer Temperatur im Bereich von 60 bis 220°C und zur Herstellung von Ethern und Lactonen bei einer Temperatur im Bereich von 180 bis 235°C durchgeführt wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Carbonylverbindung ausgewählt ist aus Maleinsäure, Fumarsäure, Bernsteinsäure oder Estern oder Anhydriden davon, oder gamma-Butyrolacton, und zu Tetrahydrofuran und gamma-Butyrolacton hydriert wird.
11. Katalysator aus Rhenium (als Metall gerechnet) in einem Gewichts-Verhältnis zur Aktivkohle von 0,0001 bis 0,5, Platin (als Metall gerechnet) in einem Gewichts-Verhältnis zur Aktivkohle von 0,0001 bis 0,5 und gegebenenfalls mindestens einem weiteren Metall ausgewählt aus Zn, Cu, Ag, Au, Ni, Fe, Ru, Mn, Cr, Mo, W, V (als Metall gerechnet) in einem Gewichts-Verhältnis zur

Aktivkohle von 0 bis 0,25 aus nichtoxidativ vorbehandelter Aktivkohle als Träger.

12. Katalysator nach Anspruch 11, in dem die Aktivkohle vor oder nach der
5 nichtoxidativen Vorbehandlung zusätzlich oxidativ vorbehandelt wurde.

13. Verwendung eines Katalysators gemäß Anspruch 11 oder 12 bei der katalytischen Hydrierung von Carbonylverbindungen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/02337

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01J23/656 B01J23/89 C07C29/17 B01J21/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01J C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 881 203 A (STANDARD OIL CO OHIO) 2 December 1998 (1998-12-02) claim 1 page 3, line 34 - line 41	1,5,6, 8-10
Y		2-4
X	& US 5 698 749 A 16 December 1997 (1997-12-16) cited in the application ---	
Y	US 5 302 765 A (MANZER LEO E ET AL) 12 April 1994 (1994-04-12) column 2, line 11 - line 22 ---	2-4
X	EP 0 848 991 A (STANDARD OIL CO OHIO) 24 June 1998 (1998-06-24) cited in the application claims 1-5 ---	11-13

	---/--	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 June 2001

Date of mailing of the international search report

03/07/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Thion, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/02337

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>US 5 473 086 A (BUDGE JOHN R ET AL) 5 December 1995 (1995-12-05) -----</p>	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/02337

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0881203 A	02-12-1998	US 5698749 A	16-12-1997
US 5302765 A	12-04-1994	NONE	
EP 0848991 A	24-06-1998	AU 720496 B	01-06-2000
		AU 4363197 A	25-06-1998
		CN 1185993 A	01-07-1998
		JP 10192709 A	28-07-1998
		SG 74602 A	22-08-2000
		US 5969164 A	19-10-1999
US 5473086 A	05-12-1995	AT 178878 T	15-04-1999
		CN 1129206 A	21-08-1996
		DE 69509060 D	20-05-1999
		DE 69509060 T	05-08-1999
		EP 0722923 A	24-07-1996
		ES 2130538 T	01-07-1999
		JP 8193040 A	30-07-1996

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/02337

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 B01J23/656 B01J23/89 C07C29/17 B01J21/18

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B01J C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 881 203 A (STANDARD OIL CO OHIO) 2. Dezember 1998 (1998-12-02) Anspruch 1 Seite 3, Zeile 34 - Zeile 41	1,5,6, 8-10
Y		2-4
X	& US 5 698 749 A 16. Dezember 1997 (1997-12-16) in der Anmeldung erwähnt	
Y	US 5 302 765 A (MANZER LEO E ET AL) 12. April 1994 (1994-04-12) Spalte 2, Zeile 11 - Zeile 22	2-4
X	EP 0 848 991 A (STANDARD OIL CO OHIO) 24. Juni 1998 (1998-06-24) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-5	11-13

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

26. Juni 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

03/07/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Thion, M

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 473 086 A (BUDGE JOHN R ET AL) 5. Dezember 1995 (1995-12-05) -----	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/02337

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0881203	A	02-12-1998	US	5698749 A	16-12-1997
US 5302765	A	12-04-1994	KEINE		
EP 0848991	A	24-06-1998	AU	720496 B	01-06-2000
			AU	4363197 A	25-06-1998
			CN	1185993 A	01-07-1998
			JP	10192709 A	28-07-1998
			SG	74602 A	22-08-2000
			US	5969164 A	19-10-1999
US 5473086	A	05-12-1995	AT	178878 T	15-04-1999
			CN	1129206 A	21-08-1996
			DE	69509060 D	20-05-1999
			DE	69509060 T	05-08-1999
			EP	0722923 A	24-07-1996
			ES	2130538 T	01-07-1999
			JP	8193040 A	30-07-1996